Ueber

Dinitro-m-xylolsulfonsäure

und einige ihrer Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät zu Freiburg

vorgelegt von

William Gronow

aus Stralsund.

Stralsund.
Druck von Emil Berndt, vorm. W. Dittmer.
1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0167

Seiner theuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Nachdem zuerst Limpricht (Ber. IX 554) im Jahre 1877 Dinitrobenzolsulfonsäure und später Schwanert (Ann. 186, 348) Dinitrotolnolsulfonsäure aus den betreffenden Sulfonsäuren durch längeres Kochen mit conc. Salpetersäure dargestellt hatten, wurde von mir in gleicher Weise Dinitroxylolsulfonsäure erhalten.

Käufliche, m. xylolsulfonsäure $C_6 H_3 \overset{1}{C}H_3 \overset{3}{C}H_3 \overset{4}{S}O_3 H$ (von Lengfeld u. Reuter in Bramow bei Rostock bezogen) wurde allmählich in ein doppeltes Volumen conc. Salpetersäure (1,52 spec. Gew.) eingetragen und das Gemenge unter bisweiligem Zurückgiessen der übergegangenen Salpetersäure 14 Tage lang gelinde erwärmt. Nachdem alsdann durch wiederholtes Abdampfen alle Salpetersäure entfernt war, wurde die Flüssigkeit in viel Wasser gegossen, um das unter Abspaltung von Schwefelsäure entstandene Trinitroxylol zu füllen. An dieser Stelle schon will ich bemerken, dass von mir angestellte Versuche Dinitroxylolsulfonsäure durch Erwärmen von Dinitroxylol mit rauchender Schwefelsäure oder mit Schwefelsäurechlorhydrin keinen Erfolg hatten.

Die vom Trinitroxylol befreite Lösung wurde erwärmt und mit Baryumcarbonat gesättigt. Vom Baryumsulfat abfiltrirt, krystallisirt beim Erkalten das Baryumsalz der Dinitroxylolsulfonsäure aus. Die aus der Mutterlauge erhaltenen Krystalle erwiesen sich als Gemenge von Mono- und Dinitrosalz. Nach Claus & Schmidt (Ber. 19, 1412) entsteht die Säure schneller durch Eintragen der Sulfonsäuren in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure; auch stellten diese die Constitution derselben fest.

Dinitro-m-xylolsulfons.

$C_6H\ \overset{1}{C}H_3\ \overset{3}{C}H_3\ \overset{6}{N}O_2\ \overset{2}{N}O_2\ \overset{4}{S}O_3H,\ {}_2\overset{3}{H}_2O.$

Aus dem Barymsalz wurde durch genaues Ausfüllen mit Schwefelsäure die freie Säure dargestellt. Dieselbe ist äusserst hygroscopisch und daher zur Analyse nicht geeignet. Ueber Schwefelsäure getrocknet, erstarrt sie schliesslich zu einer compacten, strahlig-krystallinischen Masse, die bei ca. 70° schmilzt. Aus verdünnter Schwefelsäure krystallisirt sie ziemlich gut in schwach gelblich gefärbten Nadeln.

Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 190° spaltet sie sich nicht in Dinitroxylol und Schwefelsäure.

Krystallwasserbestg.

0,3885 gr über Schwefelsäure getrocknet verloren beim Erhitzen auf 105° 0,045 gr = 11,80% H_2O.

Ber.	Gef.
2 mol H_2O = 11,53%	11,80%

Kaliumsalz.

$C_8\ H_7\ (NO_2)_2\ SO_3K$

Aus dem Baryumsalz durch Füllen mit Kaliumcarbonat erhalten. Es stellt feine, weisse, seidenglänzende Nadeln dar.

Krystallwasserbestg.

0,207 gr lufttrockenes Salz behielten beim Erhitzen auf 160° ein constantes Gewicht.

Kaliumbestg.

0,1797 gr Salz gaben 0,0482 gr K_2SO_4 = 12,02% K.

Schwefelbestg.

0,303 gr Salz gaben 0,1 gr $BaSO_4$ = 10,45% S.

Ber.	Gef.
K = 12,10%	12,02%
S = 10,18%	10,45%

Löslichkeitsbestg.

100 gr gesättigte Lösung enthalten nach 24 Std. bei 13° 2,014 gr Salz.

Natriumsalz.

$C_8\ H_7\ (NO_2)_2\ SO_3\ Na,\ H_2O.$

Krystallisirt in farblosen, im Wasser mässig leicht löslichen Blättern. (Ber. 19. 1424.)

Baryumsalz.

$[C_8\ H_7\ (NO_2)_2\ SO_3]_2\ Ba,\ {}_3H_2O.$

Krystallisirt in weissen, meist zu Bündeln vereinigten oder sternförmig gruppirten Nadeln. In kaltem Wasser ist es schwierig, in heissem ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich.

Krystallwasserbestg.

0,5425 gr lufttrocken verloren bei 160° 0,039 gr = 7,19% H_2O.

Baryumbestg.

0,533 gr bei 160° getrocknet gaben 0,180 gr $BaSO_4$ = 19,85% Ba.

Ber.	Gef.
H_2O = 7,28%	7,19%
Ba = 19,94%	19,85%

Löslichkeitsbestg.

100 gr Lösung von 15° enthalten nach 24 Stunden 1,355 gr. wasserfreies Salz.

Calciumsalz.

$[C_8\ H_7\ (NO_2)_2\ SO_3]_2\ Ca,\ 3\ ½\ H_2O.$

In Wasser leicht löslich, bildet büschelförmig vereinigte Nadeln. (Ber. 19, 1424.)

Bleisalz.

$[C_8\ H_7\ (NO_2)_2\ SO_3]_2\ Pb,\ 3\ ½\ H_2O.$

Aus der freien Säure durch Digeriren mit Bleicarbonat erhalten. Krystallisirt in schwach gelblichen abgestumpften

Prismen, die in Wasser ziemlich leicht, in Weingeist sshwerer löslich sind.

Krystallwasserbestg.

0,6015 gr lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 150° 0,045 gr. = 7,48% H_2O.

Ber.	Gef.
3 ½ mol H_2O = 7,57%	7,48%

Kupfersalz.

$[C_8 H_7 (NO_2)_2 SO_3] Cu, 2\frac{1}{2} H_2O$.

Bildet beim langsamen Krystallisiren wohlausgebildete, blaugrüne Täfelchen, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. (Ber. 19, 1425.)

Silbersalz.

$C_8 H_7 (NO_2)_2 SO_3 Ag, 1\frac{1}{2} H_2O$.

Aus der freien Säure durch Sättigen mit Silbercarbonat erhalten. Krystallisirt in weissen filzigen Nadeln, die sich am Lichte allmählich bräunen.

Krystallwasserbestg.

0,3825 gr lufttrocken verloren bei 150° 0,025 gr = 6,51% H_2O.

Ber.	Gef.
1 ½ mol H_2O = 6,58%	6,51%

Sämmtliche Salze zeichnen sich dadurch aus, dass sie beim Erhitzen auf dem Platinblech äusserst lebhaft verpuffen.

Dinitroxylolsulfonchlorür.

$C_8 H_7 (NO_2)_2 SO_2 Cl$.

Aus dem Kaliumsalz durch Zusammenreiben mit Phosphorpentachlorid unter gleichzeitigem Erwärmen dargestellt. In Aether ist es schwierig, leicht aber in Benzol löslich und krystallisirt aus diesem in grossen, gut ausgebildeten Säulen von gelber Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 123°

Chlorbestg.

0,9735 gr Chlorür gaben 0,47 gr Ag Cl = 11,90% Cl

Schwefelbestg.

0,9735 gr Chlorür gaben 0,765 gr $BaSO_4$ = 10,78% S.

Ber.	Gef.
Cl. = 11,88%	11,90%
S = 10,86%	10,78%

Dinitroxylolsulfamid.

$C_8 H_7 (NO_2)_2 SO_2 NH_2$

Entsteht aus dem Chlorür und conc. Ammoniak. Die Bildung findet ziemlich schwierig statt; erst nach mehrtägigem Stehen bei einer Temperatur von 40° bis 50° ist die Einwirkung beendet. Es bildet weisse, seidenglänzende, ziemlich langgestreckte Prismen, die in Weingeist ziemlich leicht, in Wasser schwer löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 193°

Stickstoffbestg.

0,262 gr Amid lieferten bei 21,5° und 764 mm Druck 35,8 cc N = 15,59% N.

Ber.	Gef.
N = 15,27%	15,59%

Bis jetzt ist nur eine Nitroamidoxylolsulfonsäure bekannt. Dieselbe wurde von Sartig (Ann. 230,338) durch Nitriren der Amidoxylolsulfonsäure erhalten. Es handelte sich nun darum, ob dieselbe Säure oder eine andere durch theilweise Reduktion der Dinitrosäure entstehen würde. Zu diesem Zwecke wurde das Baryumsalz der letzteren allmählig in conc. Schwefelammon eingetragen. Die Reaktion geht anfangs mässig, dann unter bedeutender Wärmeentwickelung und heftigem Aufschäumen vor sich. Nach vollständigem Verdampfen des Schwefelammons, Wiederauflösen des Rückstandes in wenig heissem Wasser und Abfiltriren des ausgeschiedenen Schwefels krystallisirt das Baryumsalz der Nitroamidoxylolsulfonsäure aus. Trotz der augenscheinlich heftigen Einwirkung des Schwefelammons war doch nur die eine Nitrogruppe reducirt worden.

Nitroamidoxylolsulfons. Baryum.

$(C_8\ H_7\ NO_2\ NH_2\ SO_3)_2\ Ba,\ 1\frac{1}{2}\ H_2O.$

Bräunlich gelbe, an der Luft allmählich verwitternde, rhombische Tafeln. In Wasser ist es ziemlich leicht, in Weingeist schwerer löslich.

Krystallwasserbestg.

0,961 gr lufttrocken verloren bei 150° 0,037 gr = 3,85% H_2O.

Baryumbestg.

0,924 gr bei 150° getrocknet gaben 0,3415 gr Ba SO_4 = 21,73% Ba.

	Ber.	Gef.
$1\frac{1}{2}$ mol. H_2O =	4,12%	3,85%
Ba =	21,85%	21,73%

Aus dem Baryumsalz wurde durch Fällen mit Salzsäure die freie

Nitramidoxylolsulfons.

erhalten. Diese zeigt dasselbe Aussehen, wie die von Sartig dargestellte und stimmt auch in den sonstigen Eigenschaften mit derselben überein.

Löslichkeitsbestg.

100 gr gesättigte Lösung enthielten nach 48 Std. bei 11° 0,142 gr Säure. Von der Sartig'schen Säure fanden sich in 100 gr Lösung nach 48 Std. bei 11° 0,1297 gr.

Da nun sowohl die freie Säure als auch das vorhin beschriebene Baryumsalz, ebenso, wie die auch von mir dargestellte Diazoverbindung in Aussehen und Eigenschaften mit den Sartig'schen übereinstimmen, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass die durch Nitriren der Xylidinsulfonsäure erhaltene Nitroxylidinsulfonsäure mit der durch Reduciren der Dinitroxylolsulfonsäure dargestellten identisch ist.

Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf Nitrodiazoxylolsulfons.

Hydrazin-nitro-m-xylolsulfonsäure.

Trägt man die auch schon von Sartig (Ann. 230,339) dargestellte Nitrodiazoxylolsulfonsäure allmählich unter Abkühlung in mit Salzsäure versetzte Zinnchlorürlösung ein, so erstarrt das Ganze nach einiger Zeit zu einem weissen Brei, welcher sich unter dem Mikroskop gesehen als aus kleinen spiessigen Krystallen bestehend erweist. Diese lösten sich leicht in Wasser und Weingeist und wurden aus beiden Lösungsmitteln durch conc. Salzsäure wieder ausgefüllt. Beim Umkrystallisiren jedoch, wie auch schon beim Liegen an der Luft zersetzen sie sich und bilden schliesslich eine braune schmierige Masse. Eine Stickstoffbestimmung einer schnell abgepressten und getrockneten Probe ergab jedoch ein auf Hydrazinitrosulfons. passendes Resultat.

Stickstoffbestg.

0,3375 gr Sbstz. gaben beim Erhitzen mit Eisenchloridlösung bei 20° und 772 mm Druck 30,5 cc Stickstoff.

Ber.	Gef.
N = 10,72%	10,50%

Versuche, aus dieser Hydrazinsäure Salze zu gewinnen, verliefen noch ungünstiger. Wird der vorhin genannte weisse Krystallbrei durch Abpressen möglichst von dem anhaftenden Zinnchlorür- resp. chlorid und der Salzsäure befreit, mit wenig heissem Wasser angerührt und mit Baryumcarbonat gesättigt, so scheidet sich, wenn man das Filtrat mit gleichviel starkem Weingeist versetzt, das Baryumsalz der Hydrazinsäure in kleinen weissen Nadeln aus. Alle Versuche jedoch, dieses rein zu erhalten, wie aus demselben durch Versetzen mit Kaliumcarbonat das Kaliumsalz zu gewinnen, scheiterten an der Unbeständigkeit der Verbindungen, indem regelmässig unter starkem Braunwerden der ganzen Masse Zersetzung eintrat. Sonst zeigten Säure wie Salze die charakteristischen

Eigenschaften der Hydrazinverbindungen. Sie reducirten Fehling'sche Lösung und Eisenchloridlösung schon in der Kälte, Silberlösung bei schwachem Erwärmen.

Diamido-m-xylolsulfons.

$$C_6\,H\,\overset{1}{C}H_3\,\overset{3}{C}H_3\,\overset{6}{N}H_2\,\overset{2}{N}H_2\,\overset{4}{S}O_3\,H$$

Dieselbe ist bereits von Sartig (Ann. 230,343) dargestellt, der ihre Derivate jedoch nicht näher untersuchte.

Das Verfahren, welches ich zur Gewinnung der Diamidosäure einschlug, war im Allgemeinen dasselbe, wie das von Sartig angegebene.

Die Nitramidosäure wurde mit conc. Salzsäure und Zinnchlorür bis zur Lösung gekocht und aus der mit Wasser verdünnten Lösung das überschüssige Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt.

Wie auch Sartig (Ann. 230, 343) angiebt, entsteht zuerst eine Verbindung der salzsauren Diamidosäure mit Zinnchlorür. Um aus dieser das Zinn zu entfernen, bedarf es des mehrmaligen Einleitens von Schwefelwasserstoff, welches sich ebenso wie das spätere Wegschaffen der Salzsäure als sehr schwierig und zeitraubend erwies. Ich verfuhr daher folgendermassen:

Die durch einmaliges Eindampfen von dem grössten Theil der Salzsäure befreite Lösung wurde so lange mit Natriumcarbonat versetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfand. Das Zinn war alsdann vollkommen als Zinnhydroxyd gefüllt, während das Natriumsalz der Diamidosäure in Lösung war.

Wurde nun die vom Zinnhydroxyd abfiltrirte Flüssigkeit mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt, so schied sich schon nach kurzer Zeit die freie Diamidosäure aus. Auf diese Weise gewonnen, stellt dieselbe kleine kurze Prismen dar, die jedoch eine fast weisse Farbe zeigen, nicht wie die von Sartig erhaltenen, welche er als rehfarben bezeichnet. Die wässerige Lösung besitzt ein gelbes Aussehen.

Schwefelsäure-Diamidoxylolsulfonsäure.

$[C_8\ H_7\ (NH_2)_2\ SO_3H]_2\ H_2\ SO_4,\ {}_3H_2O.$

Die Diamidosäure löst sich in warmer verdünnter Schwefelsäure. Beim Erkalten scheiden sich feine weisse Prismen aus, die in Wasser ziemlich leicht, in Weingeist schwer löslich sind.

Krystallwasserbestg.

0,344 gr lufttrockene Sbstz. verloren nach dem Erhitzen auf 160° 0,0375 gr = 10,09 % U_2O.

Schwefelsäurebestg.

0,3065 gr wasserfrei gaben 0,14 gr Ba SO_4 = 19,21 % $H_2\ SO_4$

Ber.	Gef.
3 mol H_2O = 9,24 %	10,09 %
$H_2\ SO_4$ = 18,49 %	19,21 %

Bromwasserstoffsäure-Diamidoxylolsulfonsäure.

$C_8\ H_7\ (NH_2)_2\ SO_3H,\ HBr,\ {}_2H_2O.$

Durch Auflösen der Diamidosäure in heisser verdünnter Bromwasserstoffsäure erhalten. Krystallisirt in feinen, ährenformig vereinigten, schwach röthlichen Nadeln mit 2 mol Krystallwasser. Letzteres konnte nur indirect bestimmt werden, da beim Erhitzen die Bromwasserstoffsäure mit fortgeht und die freie Diamidosäure zurückbleibt.

Brombestg.

0,3 gr über Schwefelsäure getrocknete Sbst. gaben 0,169 gr Ag.-Br. = 23,93 % Br.

Für obige Formel mit 2 mol H_2O.

Ber.	Gef.
Br = 24 %	23,93 %

Einwirkung von salpetriger Säure auf die Diamido-m-xylol-sulfonsäure.

Leitet man in die in Wasser suspendirte Diamidosäure salpetrige Säure, so tritt selbst bei der särksten Abkühlung

sofortige Zersetzung ein; die Flüssigkeit färbt sich braunroth, Stickstoff entweicht. Das Resultat bei Anwendung von Kaliumnitrit und Schwefelsäure war ein gleich ungünstiges. Auf Isolirung der Diazoverbindung musste daher verzichtet werden. Wird die Diamidosäure mit salpetriger Säure bis zur völligen Lösung behandelt und die Flüssigkeit auf dem Dampfbade eingeengt, so bleibt ein dunkel gefärbter Syrup zurück. Wird derselbe mit Barythydrat neutralisirt, so erhält man schon einen bedeutenden Niederschag von Baryumsulfat, ein Zeichen, dass sich bei der Reaktion Schwefelsäure abgespalten hat.

Die vom Baryumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess eingeengt einen ebenfalls stark gefärbten Syrup. Ein Versuch das Bleisalz und aus diesem durch Schwefelwasserstoff die freie Säure zu gewinnen verlief ebenso resultatlos. Es wurden immer nur dunkel gefärbte Syrupe erhalten, die auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen waren.

Ob daher bei der Zerlegung der Diazoverbindung, die doch wohl erst entstanden ist, mit Wasser beide Amidogruppen durch Hydroxyl ersetzt sind, war nicht zu entscheiden.

Wird in die in conc. Bromwasserstoffsäure suspendirte Diamidosäure salpetrige Säure geleitet, so findet heftiges Aufschäumen und Auftreten von Brom statt. Nachdem die Reaktion vollendet war und keine Stickgasentwickelung mehr stattfand, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur völligen Austreibung der Bromwasserstoffsäure eingedampft. Der Rückstand stellte eine dunkel gefärbte schmierige Masse dar, die in Wasser und Weingeist leicht löslich war. Hier nun zeigte sich dasselbe wie vorher. Versuche, das Baryum- und Bleisalz, sowie aus diesen die freien Säuren zu gewinnen, verliefen alle resultatlos. Wieder hatte sich Schwefelsäure abgespalten; wieder wurden nur dunkel gefärbte Syrupe erhalten.

Auf diesem Wege zu einer Bromxylidinsulfonsäure resp. Dibromxylolsulfonsäure zu gelangen und so vielleicht die Constitution der Dinitroxylolsulfonsäure festzustellen, gelang mir nicht.

Versuche in der Dinitro-Nitroamido- und Diamido-xylolsulfonsäure das sechste Atom Wasserstoff durch Brom zu ersetzen.

Wird dinitroxylolsulfonsaures Baryum in wässeriger Lösung mit Brom zusammengebracht, so findet gar keine Einwirkung statt; ebensowenig bei Zuhülfenahme von Jod.

Es wurde nun das Silbersalz der Dinitrosäure in Lösung mit Brom versetzt und zwar so lange, bis sich kein Bromsilber mehr abschied. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Baryumcarbonat gesättigt. Die Analyse des so erhaltenen Baryumsalzes ergab jedoch, dass ich es mit unverändertem dinitrosaurem Baryum zu thun hatte. Zu erwarteu wäre eigentlich gewesen, dass das Brom derartig eingewirkt hätte, dass sich Bromsilber gebildet und Brom eingetreten wäre nach der Gleichung:

$$C_8 H_7 (NO_2)_2 SO_3 Ag + Br_2 =$$
$$C_8 H_6 (NO_2)_2 Br SO_3 H + Ag Br.$$

Hier erklärt sich nun die Einwirkung des Broms wohl so, dass sich Bromsilber, unterbromige Säure und Dinitrosäure gebildet haben nach der Gleichung:

$$C_8 H_7 (NO_2)_2 SO_3 Ag + Br_2 + H_2 O =$$
$$C_8 H_7 (NO_2)_2 SO_3 H + Ag Br + H Br O.$$

In analoger Weise ausgeführte Versuche, in die Nitroamidosäure Brom einzuführen, ergaben ein gleiches negatives Resultat.

Wird in Wasser suspendirte Diamidosäure mit Brom versetzt, so findet eine augenscheinliche Einwirkung statt. Der Geruch nach Brom verschwindet und die Säure löst sich. Mit dem Zusatz von Brom wurde so lange fortgefahren, bis der Bromgeruch nicht mehr verschwand und eine vollkommen klare Lösung erhalten war. Diese von schwach gelber Farbe wurde zur Vertreibung der Bromwasserstoffsäure abgedampft. Hierbei schwärzte sich bald die Flüssigkeit und eine herausgenommene Probe zeigte, dass sich wie bei den früheren Versuchen zur Darstellung einer gebromten Säure Schwefelsäure abgespalten hatte.

Der Versuch wurde nun dahin abgeändert, dass gleich die Bromwasserstoffsäurehaltige Flüssigkeit mit Bleicarbonat gesättigt, das Bromblei abfiltrit, das Filtrat ziemlich weit eingedampft und wieder mit Alkohol zur völligen Entfernung des Brombleis aufgenommen wurde. Beim Wiedereindampfen schied sich jedoch wieder etwas Bromblei ab; jedenfalls ein Zeichen einer sich vollziehenden Zersetzung. Wurde dieses syrupartige Bleisalz wieder mit Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, so trat beim Eindampfen des Filtrats wieder völlige Zersetzung ein unter Abspaltung von Schwefelsäure und Schwärzung der ganzen Masse.

Die Versuche in obengenannten Säuren, Brom zu substituiren, sind daher als gescheitert zu betrachten.

Ueber Thiosulfonsäuren und Sulfinsäuren ist im hiesigen Laboratorium verschiedentlich gearbeitet. So stellte Heffter (Ann. 221, 345) aus dem Chlorür der p. nitrotolnol-o-sulfons. durch Behandlung mit Schwefelammon die p. amidotolnol-o-thiosulfonsäure und die entsprechende — sulfinsäure dar.

Paysan (Ann. 221, 360) in analoger Weise aus dem Chlorür der o-nitrotolnol-p-sulfons. die o-amidotolnol-p-thiosulfons. und — sulfins.

Perl (Jng.-Diss. Grf. 84 p. 11) gelangte, indem er Dinitrotolnolsulfonchlorür mit Schwefelammon behandelte zu einer Diamidotolnolthiosulfons. und — sulfins., während er bei Behandlung des in Aether gelösten Chlorürs mit Zinkstaub eine Dinitrosulfins. erhielt.

Bauer endlich (Ann. 229, 353) stellte aus Azobenzoldisulfonchlorür durch Behandlung mit den Sulfhydraten das Baryum und Ammonium Azobenzoldithiodisulfons. Azobenzolmonothiodisulfons. und Azobenzoldisulfins. dar.

Ausserdem existiren noch Tolnol-p-thiosulfons. (Ber. 3, 163) und Benzolthiosulfons. (Ber. 7,1157).

Xylolthiosulfons. ist noch nicht bekannt. Xylolsulfins. ist bereits von Otto und Lindow (Ann. 146—233) dargestellt, indem sie in Aether gelöstes Xylolsulfonchlorür mit Natriumamalgom behandelten; jedoch benutzten dieselben damals ein unreines Chlorür. Später stellte dann Jacobsen (Ber. 10 1011) eine m. xylolsulfins. aus dem in Aether gelösten Chlorür und Zinkstaub dar. Ich versuchte nun, ob ich auf dem gewöhnlichen Wege der Darstellung der Thiosäuren, nämlich durch Behandlung des Chlorürs mit den Sulfhydraten der Alkalien, resp. des Baryum oder Ammonium zu einer Xylolthiosulfons. gelangen würde.

Das Chlorür der a. m. xylolsulfons. (Schmz. 34°) wurde in kleinen Portionen in conc. Schwefelammon eingetragen. Die Reaktion geht anfangs mässig vor sich, steigert sich aber alsdann so, dass für Abkühlung Sorge getragen werden muss. Die Lösung wurde zur Entfernung des Schwefelammons eingedampft, wobei es sich empfiehlt von Zeit zu Zeit Ammoniak zuzusetzen, da sonst leicht, wie Perl (Ing.-Diss. Grf. 84 p. 12.) beobachtet hat, Zersetzungsprodukte saurer Natur auftreten.

Wurde die vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt, so schied sich sofort am Boden ein bald krystallinisch erstarrendes Oel ab, während in der überstehenden Flüssigkeit sich erst nach längerem Stehen feine weisse Nadeln zeigten. Dieses Oel ist in Wasser vollkommen unlöslich, während es sich in Weingeist ziemlich leicht löst und aus demselben in kleinen, weissen Blättchen herauskrystallisirt. Dieselben zeigen den Schmelzpunkt 73° und können der Analyse — zwei Schwefelbestimmungen — zufolge

Xylyldisulfid

$$\left.\begin{matrix} C_8\ H_9 \\ C_8\ H_9 \end{matrix}\right\} S_2$$

sein.

Schwefelbestg.

I. 0,233 gr Sbstz. gaben 0,399 gr Ba SO_4 = 23,51% S.
II. 0,4215 gr Sbstz. gaben 0,7135 gr Ba SO_4 = 23,24% S.

Ber.	Gef.
S = 23,35%	I. 23,51% II. 23,24%

Die vorhin erwähnten sich allmählich bildenden weissen Nadeln schmelzen bei 80°, lösen sich in Wasser und Weingeist schwierig und zersetzen sich allmählich an der Luft, indem sie sich zu einer gelben harzartigen Masse zusammenballen. Sie wurden daher in einer Kohlensäure-Atmosphäre über Schwefelsäure getrocknet. Zwei Schwefelbestimmungen ergaben einen Schwefelgehalt von 18%. Die Formel für Xylolsulfins. verlangt 18,82%.

Schwefelbestg.

I. 0,217 gr Sbstz. gaben 0,282 gr Ba S O_4 = 18% S.

II. 0,323 gr Sbstz. gaben 0,4235 gr Ba S O_4 = 18% S.

Die von Jacobsen (Ber. 10,1011) erhaltene Sulfinsäure schmilzt bei 50°.

Wurde die ursprüngliche nach dem Eindampfen und Abfiltriren des Schwefels erhaltene Flüssigkeit bis zur völligen Austreibung des Ammoniaks mit Barythydrat gekocht, das überschüssige Barythydrat durch Kohlensäure als Baryumcarbonat entfernt, so schieden sich bald Krystalle aus. Dieselben stellen derbe weisse Nadeln dar, welche auf dem Platinblech erhitzt schmelzen und eine schwer verbrennliche Kohle hinterlassen.

Krystallwasserbestg.

0,296 gr verloren nach dem Erhitzen auf 150° 0,016 gr = 5,4% H_2 O.

Baryumbestg.

I. 0,1545 gr wasserfrei gaben 0,0715 gr Ba S O_4 = 27,17% Ba.

II. 0,28 gr wasserfrei gaben 0,13 gr Ba S O_4 = 27,30% Ba.

Auf xylolsulfins. Baryum.

Ber.	Gef.
1½ mol. H_2 O = 5,37%	5,4%
Ba = 28,84%	I. 27,17% II. 27,30%

In Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt gaben sie nach einiger Zeit die oben erwähnten bei 80° schmelzenden feinen weissen Nadeln.

Als Ausgangspunkt für die Darstellung einer Amidoxylol-thiosulfons. resp. — sulfins. wählte ich die von Harmsen (Ber. 13,1558) zuerst beschriebene, dann von Riesen (Jng.-Diss. Greifswald 1886) und Claus (Ber. 19,1418) näher untersuchte o-nitro. m-xylolsulfons.

Während Riesen und Claus den Schmelzpunkt des Chlorürs übereinstimmend zu 98° angeben, fand ersterer für das Amid 179°, letzterer 187°.

Die Darstellung der Nitrosäure selber angehend, muss ich noch folgendes bemerken.

Nach Claus (Ber. 19,1418) entstehen bei der Nitrirung der a. m. xylolsulfons. drei isomere Nitroxylolsulfonsäuren. Nach Vorwegnahme der in derben Prismen krystallisirenden Harmsen'schen 1. 3. 4. 6. Säure trennte er die in der salpetersauren Lösung gebliebenen isomeren Säuren durch Überführung in ihre Barytsalze.

Aus dem sehr schwer löslichen Barytsalz stellte er die 1. 3. 4. 2. Säure dar, deren Chlorür bei 96° und Amid bei 172° schmilzt; aus dem leichter löslichen die Harmsen'sche Säure und aus dem aus der Mutterlauge erhaltenen Salze die 1. 3. 4. 5. Säure mit einem bei 97° schmelzenden Chlorür und bei 108° schmelzenden Amid. Wie ich — vor Veröffentlichung obiger Angaben von Claus — eine Trennung der isomeren Säuren durch die Kalisalze versuchte, gelangte ich zu folgenden Resultaten.

Das sehr schwer lösliche in Nadeln krystallisirende, krystallwasserfreie Kalisalz lieferte ein bei 98° schmelzendes Chlorür und ein bei 181° schmelzendes Amid, jedenfalls also das der Harmsen'schen 1. 3. 4. 6. Säure entsprechende.

Ein bei weitem leichter lösliches in länglichen Tafeln mit $^1/_2$ mol. Krystallwasser krystallisirendes Kalisalz gab ein in derben Nadeln krystallisirendes Chlorür, welches den Schmelzpunkt 70° zeigte.

Krystallwasserbestg. des Kalisalzes.

0,8875 gr lufttrocken, verloren nach dem Erhitzen auf 150° 0,03 gr = 3,38% H_2O.

Ber.	Gef.
$\frac{1}{2}$ mol. H_2O = 3,23%	3,38%

Das aus dem Chlorür dargestellte Amid schmilzt bei 138° und krystallisirt in feinen, langen Prismen. Die eingedampfte Mutterlauge des Kalisalzes lieferte ein meist flüssiges, jedenfalls unreines Chlorür.

Wie schon oben gesagt, diente mir als Ausgangspunkt die Harmsen'sche 1. 3. 4. 6. Säure mit dem bei 98° schmelzenden Chlorür und bei 181° schmelzenden Amid.

Das fein zerriebene Chlorür wurde allmählich in conc. Schwefelammon eingetragen, so lange noch eine Reaktion zu bemerken war. Alsdann wurde die Flüssigkeit zur Entfernung des Schwefelammons auf dem Wasserbade unter bisweiligem Zusatz von Ammoniak abgedampft. Die vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Lösung schied bald Krystalle aus, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren ein schneeweisses Aussehen zeigten und sich unter dem Mikroskop gesehen als feine, lange Prismen erwiesen. Sie lösen sich leicht in Natronlauge, Barytwasser, Ammoniak und werden aus genannten Lösungsmitteln durch Säuren wieder ausgefällt. In Wasser sind sie schwer, in Weingeist leichter löslich. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 131°. Mit Natronlauge übergossen und erwärmt, entwickelt sie kein Ammoniak, aber schon die kleinste Spur färbt hierbei die Natronlauge blutrot. Die vorliegende Substanz konnte also nicht, wie ich ursprünglich glaubte, ein Ammoniumsalz sein. Die Analyse ergab denn auch, dass ich es vielleicht mit einer Verbindung von der Zusammensetzung

$$C_8\ H_8\ NO_2\ SON\ H_2$$

zu thun hatte. Es wurde dies ein Amid der Nitroxylolsulfinsäure darstellen. Dass die Existenz eines solchen Sulfinsäureamids die Otto'sche Ansicht von der Sechswertigkeit des Schwefels in den Sulfinsäuren in Frage stellen würde, liegt auf der Hand. Indessen glaube ich doch noch nicht so recht an die Existenz einer solchen Verbindung; einmal, weil es mir nur in zwei Fällen gelungen ist, dieselbe zu erhalten,

und dann, weil die ausgeführten Analysen mit obiger Zusammensetzung noch etwas differiren. Möglicherweise hat aber doch die Umsetzung nach folgender Gleichung stattgefunden:

$$C_8\ H_8\ NO_2\ SO_2\ Cl + NH_4HS = C_8\ H_8\ NO_2\ SO\ NH_2 + H_2O + HCl + S.$$

Schwefelbestg.

I. 0,192 gr Sbstz. lufttrocken gaben 0,212 gr $BaSO_4$ = 15,16% S.

II. 0,277 gr gaben 0,3085 gr $BaSO_4$ = 15,29% S.

Stickstoffbestg.

. 0,183 gr Sbstz. lieferten bei 15° und 748 mm Druck 19,5 cc. N = 12,32% N.

II. 0,167 gr lieferten bei 20° und 768 mm Druck 18,2 cc. N = 12,60% N.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestg.

I. 0,1845 gr lieferten 0,296 gr CO_2 und 0,106 gr H_2O entsprechend 43,75% C und 6,38% H.

II. 0,2645 gr lieferten 0,437 gr CO_2 und 0,134 gr H_2O entsprechend 45,05% C und 5,62% H.

Ber.	Gef. I.	Gef. II.
S 14,95%	15,16%	15,29%
N 13,08„	12,32 „	12,60 „
C 44,86„	43,75 „	45,05 „
H 4,67„	6,38 „	5,62 „

Die von diesem Sulfinamid getrennte Flüssigkeit wurde mit Barythydrat bis zur völligen Austreibung des Ammoniaks gekocht, das überschüssige Barythydrat durch Kohlensäure als Baryumcarbonat gefällt und abfiltrirt. Aus dem Filtrat wurde auf Zusatz von Essigsäure einmal erhalten

Nitro-m-xylolsulfinsäure.

$C_8\ H_8\ NO_2\ SO_2H$.

Dieselbe krystallisirt in schwach gelblichen feinen Nadeln und schmilzt bei 129°. In Wasser und Weingeist ist sie ziemlich schwer löslich.

Schwefelbestg.

I. 0,19 gr. lieferten 0,208 gr Ba SO_4 = 15,03% S.
II. 0,236 gr lieferten 0,256 gr Ba SO_4 = 14,89% S.

Ber.	Gef.
S = 14,88%.	I. 15,03% II. 14,89%.

Bei früheren Darstellungen von Thiosäuren durch Behandlung von Nitrosulfonchlorüren mit Schwefelammon (Ann. 221, 344 und Ann. 221, 360) war die Gruppe NO_2 immer zu NH_2 reducirt und eine Amidothiosäure erhalten worden. Auch ich erhielt bei späteren Versuchen immer Amidosulfinsäure, niemals jedoch gleich die Thiosäure.

Die Salze der Nitroxylolsulfinsäure sind in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, nur einmal gelang es mir aus Weingeist zu erhalten das

Kaliumsalz.

$C_8 H_8 NO_2 SO_2 K, 2\frac{1}{2} H_2 O.$

Blumenkohlartig gestaltete gelbliche Krusten.

Krystallwasserbestg.

0,3475 gr verloren nach dem Erhitzen auf 150° 0,0545 gr = 15,68% H_2O

Ber.	Gef.
$2\frac{1}{2}$ mol H_2O = 15,43%	15,68%

Kaliumbestg.

0,293 gr krystallwasserfreie Sbstz. gaben 0,102 gr $K_2 SO_4$ = 15,63%

Ber.	Gef.
K = 15,41%	15,63%

Aus einer Lösung der Nitroxylolsulfins. erhielt ich mit folgenden Reagentien charakteristische Niederschläge:

$Hg Cl_2$ giebt erst beim Erwärmen einen aus feinen weissen Nadeln bestehenden Niederschlag.

$Ag NO_3$ beim Erwärmen weissen krystallinischen Niederschlag.

Zu Cl_2: weissen amorphen Niederschlag.

Wie schon oben gesagt, erhielt ich bei der Behandlung des Nitroxylolsulfonchlorürs mit Schwefelammon nur einmal Nitroxylolsulfinsäure, sonst immer

Amido-m-xylolsulfinsäure.

$C_8 H_8 NH_2 SO_2 H$.

Aus ihren Salzen mit Essigsäure oder Salzsäure gefüllt, stellt sie gelbe feine Nadeln dar, die auf dem Platinblech erhitzt ohne zu schmelzen schwierig verbrennen. In Wasser und Weingeist ist sie äusserst schwer löslich. Aus der eingeengten wässrigen Lösung krystallisirt sie zum Teil in gelben feinen Nadeln heraus; der grössere Teil aber setzt sich als braune Kruste an die Gefässwandung.

Schwefelbestg.

I. 0,2765 gr Sbstz. gaben 0,352 gr Ba SO_4 = 17,47% S.

II. 0,32 gr gaben 0,412 gr Ba SO_4 = 17,67% S.

Stickstoffbestg.

0,27 gr gaben bei 21,5° und 755 mm Druck 18,5 cc N = 7,75%.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestg.

0,257 gr gaben 0,4885 gr CO_2 und 0,155 gr H_2O, entsprechend 51,83% C und 6,70% H.

Ber.	Gef.
S 17,30%	I. 17,47% II. 17,67%
N 7,56 „	7,75 „
C 51,89 „	51,83 „
H 5,94 „	6,70 „

Die Salze der Amidosulfinsäure sind wieder äusserst leicht in Wasser und Weingeist löslich. Es gelang mir darzustellen das

Natriumsalz.

$C_8 H_8 NH_2 SO_2 Na, H_2O$

Gelbbraune, glänzende, etwas hygroscopische Blättchen.

Krystallwasserbestg.

0,481 gr über Schwefelsäure getrocknete Sbstz. verloren nach dem Erhitzen auf 150° 0,039 gr = 8,10% H_2O.

Natriumbestg.

0,442 gr krystallwasserfreie Sbstz. gaben 0,155 gr $Na_2 SO_4$ = 11,36%

Ber.	Gef.
1 mol H_2O = 8%	8,10%
Na = 11,11 „	11,36 „

Folgende Reagentien geben mit einer Lösung der Amidosulfinsäure bemerkenswerte Niederschläge.

$AgNO_3$: weisser, flockiger bald braunschwarz werdender Niederschlag.

$HgCl_2$: bald orangeroth werdende sternförmig vereinigte weisse Nadeln.

$CuSO_4$: nach einiger Zeit bläulich weisse Flocken.

$ZuCl_2$: weisser, amorpher Niederschlag.

Einwirkung von Salzsäure auf die Amido-m-xylolsulfins.

Die Amidosulfinsäure löst sich in conc. Salzsäure. Dampft man die mit Wasser versetzte Lösung ein, so scheiden sich Krystalle aus, welche sich unter dem Mikroskop als ein Gemisch aus feinen Nadeln und zugespitzten Täfelchen bestehend erweisen. Trennen konnte ich beide nicht. Ich glaube letztere für salzsaure Amidosulfins. halten zu dürfen. Eine Analyse dieses Gemenges ergab folgendes:

Schwefelbestg.

0,2335 gr Sbstz. gaben 0,275 gr $BaSO_4$ = 16,17% S.

Chlorbestg.

0,2335 gr Sbstz. gaben 0,059 gr AgCl = 6,24% Cl.

Berechnet für Amidos.	salzs. Amidos.	Gef.
S = 17,30%	14,44%	16,17%
Cl = —	16,02 „	6,24 „

Hefftter (Ann. 221, 355) erhielt zuerst durch Erhitzen der Amidotoluolthiosulfonsäure mit Salzsäure unter Abspaltung von Schwefel einen der Sulfinsäure isomeren Körper, welchem er den Namen Toluolsulfamin gab; ebenso durch Digeriren der Sulfinsäure selbst mit Salzsäure. Erhitzte ich die Amidoxylolsulfins. längere Zeit mit Salzsäure, so schieden sich nach Zusatz von Wasser und geringem Eindampfen Krystalle aus von

Salzs. Xylolsulfamin.

$C_8\ H_8\ SO_2\ H\ NH_2,\ H\ Cl.$

Feine, weisse mit der Zeit etwas rötlich werdende Nadeln, welche auf dem Platinblech erhitzt schmelzen und eine schwer verbrennliche Kohle hinterlassen.

Schwefelbestg.

0,354 gr gaben 0,365 gr Ba SO_4 = 14,15% S.

Chlorbestg.

0,354 gr gaben 0,228 gr Ag Cl = 15,92% Cl.

Ber.	Gef.
S = 14,44%	14,15%
Cl = 16,02 „	15,92 „

Aus der wässrigen Lösung dieser salzsauren Verbindung fällt Ammoniak die freie Base als weisse amorphe Masse, die an der Luft sehr bald braunschwarz wird. Das

Xylolsulfamin

$C_8\ H_8\ SO_2\ H\ N\ H_2$

löst sich leicht in Aether und Alkohol, kann aber aus beiden Lösungsmitteln nur als Harz wieder gewonnen werden. In Säuren ist es ziemlich leicht löslich. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es erst, bläht sich dann auf und verbrennt schwierig.

Otto und Lindow (Ann. 145, 12. 145, 15. 146, 239) hatten gezeigt, dass sich Benzol-Toluol- und Xylol-sulfinsäure beim Erhitzen mit Wasser im Rohr in Disulfoxyd und Sulfonsäure spalten. Aus Benzolsulfinsäure entstanden beim Erhitzen über 130° noch Benzol und schwefelige Säure. Xylolsulfinsäure musste auf 150 — 160° erhitzt werden.

Als ich Amidoxylolsulfinsäure mit Wasser im Rohr auf 150° fünf Stunden erhitzte, war dieselbe unverändert geblieben. Hierauf erhitzte ich drei Stunden auf 200°. Ich erhielt jetzt ein braunes Harz und eine kirschrot gefärbte Flüssigkeit. Diese enthielt Schwefelsäure und trübte sich leicht auf Zusatz von Ammoniak. Das Harz in Weingeist, Aether, Benzol ziemlich schwer löslich, löste sich leicht in Chloroform. In Salzsäure löste es sich teilweise und gab diese Lösung mit Ammoniak eine weisse Trübung.

Heffter (Ann. 221, 348) und die anderen Darsteller der Thiosäuren hatten gefunden, dass diese leicht aus den Sulfinsäuren entstehen, wenn man dieselben mit übersättigtem Schwefelammon behandelt.

Ich trug die Amidosulfinsäure in schwefelhaltiges Schwefelammon ein. Lebhafte Einwirkung fand statt und unter starker Schwefelwasserstoff-Entwickelung erwärmte sich die Flüssigkeit. Dampfte ich nun vorsichtig ein und filtrirte den ausgeschiedenen Schwefel ab, so erhielt ich aus dem Filtrat durch Zusatz von Salzsäure oder starker Essigsäure

Amidoxylolthiosulfons.

Hellgelbe, feine Nadeln, welche auf dem Platinblech erhitzt ohne zu schmelzen schwierig verbrennen.

Mit Säuren erhitzt wird Schwefel abgespalten.

Folgende Reagentien geben charakteristische Niederschläge mit einer Lösung dieser Thiosäure.

Ag NO_3: weisse Trübung, dann beim Erwärmen sich bald bräunender, undeutlich krystallinischer Niederschlag.

Hg Cl_2: sternförmig vereinigte bald gelb werdende Nadeln, beim Ewärmen.

Zn Cl_2: in der Kälte nichts, beim Erwärmen weisse Trübung.

Schwefelbestg.

0,111 gr gaben 0,24 gr Ba SO_4 = 29,68%

Ber.	Gef.
S = 29,63%	29,68%

Dass ich bei der Behandlung der Sulfinsäure mit Schwefelammon Thiosäure erhielt, erscheint mir um so bemerkenswerter, da ich doch bei der ursprünglichen Behandlung des Chlorürs mit Schwefelammon glattweg nur Sulfinsäure erhalten hatte.

Das Chlorür der Dinitro-m-xylolsulfons. (Schmz. 123°) — pag. 5 — wurde unter denselben Umständen wie das der Mononitrosäure mit Schwefelammon behandelt. Die vom aus-

geschiedenen Schwefel abfiltrirte Lösung schied bald Krystalle von citronengelber Farbe ab, unter dem Mikroskop als feine Nadeln erkenntlich. Dieselben entwickelten mit Natronlauge kein Ammoniak, lösten sich in kaltem Wasser schwierig, leicht jedoch in Weingeist, Natronlauge, Ammoniak. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 189°. Da mir nur sehr wenig von derselben zu Gebote stand, konnte ich nur eine Schwefel- und eine Stickstoffbestimmung vornehmen. Die Resultate derselben ergaben, dass ich es vielleicht mit einer Verbindung von der Zusammensetzung

$$C_8\ H_7\ NO_2\ NH_2\ SO\ NH_2$$

zu thun hatte.

Es würde dies ein Amid der Nitroamidoxylolsulfinsäure vorstellen. Diese Verbindung wurde indess nur einmal und auch da in sehr geringer Menge erhalten.

Einen ähnlichen Körper erhielt ich bei der Behandlung des Nitroxylolsulfonchlorürs mit Schwefelammon (vergl. pag. 16.).

Schwefelbestg.

0,23 gr Sbstz. gaben 0,23 gr Ba SO_4 = 13,73% S.

Stickstoffbestg.

0,1725 gr lieferten bei 20° und 757 mm Druck 27,3 cc. N = 18,03% N.

Ber.	Gef.
S = 13,97%	13,73%
N = 18,34 „	18,03 „

Die von dieser Verbindung abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Barythydrat gekocht, bis kein Entweichen von Ammoniak mehr stattfand, und das überschüssige Barythydrat mit Kohlensäure als Baryumcarbonat gefällt und abfiltrirt. Aus dem Filtrat fällt Salzsäure sofort, Essigsäure nach einiger Zeit

Nitroamido-m-xylolsulfins.

$$C_8\ H_7\ NO_2\ NH_2\ SO_2H.$$

Diese stellt feine, weisse, allmählich grau werdende Nadeln dar. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie nicht und verbrennt schwer. In Wasser und Weingeist ist sie sehr schwer

löslich. Aus der eingeengten wässerigen Lösung krystallisirt sie zum Teil in braunen Schuppen aus, welche ein strahliges Gefüge erkennen lassen; der grössere Teil jedoch setzt sich, wie bei der Amidosulfinsäure (vgl. pag. 19) an die Gefässwandung.

Schwefelbestg.

I. 0,1555 gr gaben 0,16 gr Ba SO_4 = 14,12% S.
II. 0,3465 gr gaben 0,363 gr Ba SO_4 = 14,00% S.

Stickstoffbestg.

0,458 gr lieferten bei 19° und 765 mm Druck 50,1 cc. N = 12,65% N.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestg.

0,355 gr gaben 0,5435 gr CO_2 und 0,165 gr H_2O entsprechend 41,90% C und 5,16% H.

Ber.	Gef.
S = 13,91%	I. 14,12% II. 14,00%
N = 12,17 „	12,65 „
C = 41,73 „	41,90 „
H = 4,35 „	5,16 „

Die Salze der Alkalien als auch das des Baryum sind in Wasser äusserst leicht löslich, auch durch Alkohol nicht fällbar. Charakteristische Niederschläge liefert aber eine Säurelösung mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid.

Der mit Silbernitrat erhaltene stellt feine, sich bald schwärzende Nadeln dar. Eine schnell abgepresste und getrocknete Probe wurde analysirt und stellte sich als normal zusammengesetztes Silbersalz heraus.

Silberbestg.

0,1705 gr gaben 0,077 gr Ag Cl = 31,33%

Ber.	Gef.
Ag = 32,04%	31,33%

Mit Quecksilberchlorid entsteht in der Kälte gar kein, beim Erwärmen jedoch sehr bald ein aus kleinen weissen Nadeln bestehender Niederschlag. Derselbe färbt sich bald gelb. Basisches und neutrales Bleiacetat, sowie Kupfersulfat gaben keine Niederschläge.

Verhalten der Nitramidosulfinsäure gegen Wasser bei erhöhtem Druck.

Nitramidosulfins. wurde mit Wasser im Rohr vier Stunden auf 150° erhitzt; es hatte keine Einwirkung stattgefunden. Nach weiterem vierstündigem Erhitzen auf 200° war ein Teil der Säure noch unverändert geblieben. Sonst wurde eine braunrote Flüssigkeit und ein dunkles Harz erhalten. Erstere enthielt Schwefelsäure und trübte sich auf Zusatz von Ammoniak. Letzteres löste sich teilweise in Salzsäure und konnte aus dieser Lösung wieder mit Ammoniak ausgefällt werden. Einwirkung von Zinnchlorür und Salzäure auf die Nitramidosulfins.

Beim Kochen der Nitramidosulfinsäure mit Salzsäure, auch mit concentrirter, löste sich dieselbe nicht und blieb unverändert.

Da sich die eine Nitrogruppe als so schwer reducirbar erwiesen hatte und trotz der heftigen Einwirkung des Schwefelammons unverändert geblieben war, ein Fall übrigens, der bei der entsprechenden Dinitrosulfonsäure auch eintrat, (vgl. pag. 5) so nahm ich zu salzsäurehaltiger Zinnchlorürlösung meine Zuflucht. Zu befürchten war allerdings, was denn in der That auch eintrat, dass ich gleich salzsaures Xylolsulfindiamin erhalten würde.

Die Nitramidosulfinsäure löste sich nach kurzem Erwärmen in der Zinnchlorürlösung. Das Zinn wurde nun aus der sehr verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff entfernt, was sehr schwierig von Statten geht, da erst eine Verbindung der salzsauren Base mit Zinnchlorür entstanden zu sein scheint. Wurde die so vom Zinn befreite Lösung eingedampft, so zersetzte sich dieselbe jedesmal unter Schwärzung. Aus der ursprünglich verdünnten Lösung konnte jedoch durch Ammoniak die freie Base erhalten werden. Das

Xylolsulfindiamin

$C_8\ H_7\ SO_2\ H(NH_2)_2$

ursprünglich grauweiss, bräunt sich sehr bald und wird schliesslich braunschwarz. In Weingeist ist es ziemlich leicht löslich; scheidet sich beim Verdunsten desselben aber wieder als Harz aus. In Säuren leicht löslich, zersetzen sich diese Lösungen jedoch

bald beim Eindampfen. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es erst, bläht sich dann auf und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle.

Verhalten der Nitramido-m-xylolsulfins. gegen Ammoniumhydrosulfid.

Wird Nitramidosulfinsäure in übersättigtes Schwefelammon eingetragen, so findet eine augenscheinliche Einwirkung statt. Die Lösung erwärmt sich und starker Schwefelwasserstoffgeruch tritt auf. Die Lösung wurde vorsichtig abgedampft, der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt und das Filtrat mit Essigsäure versetzt. Nach einigem Stehen hatten sich Krystalle abgesetzt, die sich jedoch durch Aussehen und Analyse als Nitramidosulfinsäure erwiesen.

Schwefelbestg.

0,255 gr gaben 0,261 gr Ba SO_4 = 14,05% S.

Ber.	Gef.
S = 13,91%	14,05%

Die von dieser unveränderten Sulfinsäure abfiltrirte Lösung wurde mit Salzsäure versetzt. Es schieden sich bald Krystalle aus, die, ausgenommen ihre etwas rötliche Farbe, nicht sonderlich von den Krystallen der Nitroamidosulfinsäure zu unterscheiden waren. Wie die Analyse ergab, war dies nicht, wie ich hoffte, reine Nitroamidothiosulfonsäure, sondern diese gemengt mit Nitramidosulfinsäure.

Schwefelbestg.

I. 0,31 gr gaben 0,488 gr Ba SO_4 = 21,61% S.

II. 0,205 gr gaben 0,326 gr Ba SO_4 = 21,83% S.

Ber. für		Gef.	
Thios.	Sulfins.	I.	II.
S = 24,42%	13,91%	21,61%	21,83%

Einwirkung von Natriumamalgan auf Nitramido-m-xylolsulfins.

Um eventuell zu einer Azodiamidoxyloldisulfinsäure zu gelangen wurde in Wasser suspendirte Nitramidosulfinsäure so lange mit kleinen Stückchen Natriumamalgom versetzt, bis kräftige Wasserstoffentwickelung auftrat. Aus der filtrirten Lösung schied Essigsäure Krystalle aus, welche sich nicht als die eben genannte Azosäure erwiesen, sondern als

Diamido-m-xylolsulfins.

$C_8 H_7 (NH_2)_2 SO_2H$.

Ziemlich lange, weisse Nadeln. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie und verbrennt leicht. In Wasser und Weingeist ist sie schwierig löslich. Krystallwasser enthält sie nicht.

Schwefelbestg.

0,127 gr gaben 0,127 gr Ba SO_4 = 15,89% S.

Stickstoffbestg.

0,2665 gr lieferten bei 20° und 763 mm Druck 28,8 cc. N = 14,30% N.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestg.

0,2745 gr gaben 0,469 gr SO_2 und 0,1715 gr H_2O, entsprechend 47,69% C und 6,94% H.

Ber.	Gef.
S = 16%	15,89%
N = 14 „	14,30 „
C = 48 „	47,69 „
H = 6 „	6,94 „

Es erscheint in der That bemerkenswert, dass diese so widerstandsfähige Nitrogruppe, welche dem kräftigen Reduktionsmittel „Schwefelammon“ widerstanden hatte, durch Natriumamalgom zu NH_2 reducirt wurde.

In Säuren ist die Diamidosulfinsäure leicht löslich und geht mit diesen gut krystallisirende Verbindungen ein.

Die salzsaure Diamidosulfinsäure stellt weisse, sich mit der Zeit bräunende Täfelchen dar, die auf dem Platinblech erhitzt schmelzen, sich dann aufblähen und schwer verbrennen.

Mit Silbereitrat und Quecksilberchlorid giebt die Lösung der Säure Niederschläge. Ersteres giebt einen weissen, unter dem Mikroscop gesehen aus kugeligen Concretionen bestehenden Niederschlag. Quecksilberchlorid erzeugt einen beim Erwärmen schnell hervortretenden Niederschlag, der aus kleinen weissen Nadeln besteht und sich allmählich rötlich färbt.

Sehr eigentümlich ist es, dass die Diamidosulfinsäure beim Kochen mit Salzsäure, auch mit concentrirter, nicht in das isomere Sulfindiamin übergeht.

Zum Schlusse meiner Arbeit erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Limpricht, der mich mit seinem Rat stets freundlich unterstützte und mir das wertvolle Material bereitwilligst zur Verfügung stellte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.